

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-124679

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)6月12日

D 06 M 11/00

A 01 K 63/00

75/00

D 06 M 21/00

D 07 B 1/00

8521-4L

7316-2B

8003-2B

8521-4L

7352-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 水中生物付着を軽減した有機繊維複合材料

⑮ 特 願 昭59-247470

⑯ 出 願 昭59(1984)11月22日

⑰ 発 明 者 井 上 猛 司 倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

⑱ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 倉敷市酒津1621番地

⑲ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

明 細 書

1. 発明の名称

水中生物付着を軽減した有機繊維複合材料

2. 特許請求の範囲

(1) 亜鉛50～99重量％、アルミニウム50～1重量％を含有する合金を主成分とする溶射成形物と、有機繊維を主成分とする繊維質構造物とから成ることを特徴とする水中生物付着を軽減した有機繊維複合材料

(2) 前項において、溶射成形物の形成時の有機繊維が網、紐、ロープ、シート、格子、かごであることを特徴とする水中生物付着を軽減した有機繊維複合材料

3. 発明の詳細な説明

本発明は水中、とくに海洋で使用するロープ、網などの繊維質構造物として有用な水中生物付着を軽減した有機繊維複合材料に関する。

水中で使用する繊維質構造物の中には、定置網、定置網の繋留ロープ、養殖用かご、養殖かごの繋留ロープ、養殖いかだ用ロープ、海浜養殖用網、

種々の浮体構造物の繋留ロープ、洗堀防止用シート、波蝕防止用シート、などのように長期にわたって連続使用されるものが少なくない。これらの材料には藻類、フジツボなどの貝類その他種々の生物が付着し、経時的にその量が増大するため、流水抵抗が増大し、放置すれば破損してしまうので、これらの付着生物を除去することが、メンテナンス上不可欠であり、多大の費用を要している。

このような生物付着を防止するため、水中生物に毒性を有する金属を原料もしくは箔の形で交換する方法が提案されているが、このような交換品の中の金属は水中で波浪によつて連続的な応力を受け、応力腐食割れを起こして脱落するため、効果が永続せず、繊維質構造物の寿命に達するはるか以前に効果が失なわれる欠点を有する。

また、水中生物に毒性を有する金属もしくはその化合物を混入したプラスチックで繊維質構造物の表面を被覆する方法や、水中生物に毒性を有する金属を塗着剤を用いて繊維質構造物にはりつける方法も検討されているが、繊維よりも硬してプ

ラスチックの方が耐光性や耐波浪性において劣っているため、選択できる範囲がせまく現在までのところ好ましい材料は見出されていない。

このような問題点を解決する方法として、繊維と金属との間に有機物の層を介在させないこと、可能ならば使用中の構造物に対し再加工が可能な加工法を採用することが考えられる。

有機繊維材料と金属が直接接触している複合材料の製法としては、メッキ、蒸着が知られているが、これらの金属膜は一般にきわめて薄く、有機繊維材料に対する保護作用は概して乏しく、薄いことが原因で、これらの金属膜は概して強さ耐久性が小さい。またメッキ、蒸着は時間がかかり、消費エネルギーが大きいため、概してコストが高く、水中生物の付着防止には使用できないように思われる。

本発明は亜鉛50～99重量%、アルミニウム50～1重量%含有する合金を主成分とする溶射成形物と、有機繊維を主成分とする繊維質構造物とから成ることを特徴とする水中生物付着を軽減

した有機繊維複合材料であり、その目的とするところは金属材料と繊維材料の間のバインダー層を省略可能とすること、および金属材料の成形コストを重量当りで低減することである。

従来から無機物をコートする高能率の技術として、コートする物質を融着可能な高温微粒子とし、被加工材に高温流体と共に吹きつけて成形物を作る溶射法が知られており、とくに金属材料の表面加工技術として広く行なわれている。最近ではセラミックスなどの表面加工にも用いられるようになって来ているが、有機繊維材料のような熱伝導率の小さい、しかも耐熱性の低い材料に対しては加工時に熱移動が起きにくいと、溶射材料の持ち込む熱によつて被溶射物の温度が上がり、繊維の劣化が生じてうまく接合しないと言われて来た。またこれを避けようとして溶射流体の温度を下げたり、遠くから溶射するようにした場合、溶射粒子が一体化しなくなり繊維材料と接合しないと言われて来た。そのため、繊維材料の軟化点あるいは熱分解温度よりも低い融点を持つ溶射材料でな

いと加工できないということが定説になつている。

有機繊維に対する溶射加工の例としては、木綿の布の上に鉛を溶射して放射線遮蔽作業服とした例が知られている。また特開昭52-66798号公報にはプラズマジエツトによる溶射により、ビニロシ布および綿布の上にエポキシ樹脂、ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン11を溶射用粉体として溶射加工する例が開示されている。これらの例はすべて有機繊維の融点が溶射材料の融点よりも高い例であつてプラズマの最高温度は10000℃前後の高温になつているものの、実質的な溶射加工温度は有機繊維の融点または熱分解温度より少し低温であると考えられて来た。本発明者は溶射技術の研究中に偶然この定説が誤りであることを見出し本発明に到達したものである。また特開昭48-52644号公報には硬質塩化ビニル板の上に直接銅を溶射した場合、接合力の弱い溶射皮膜が得られるが、硬質塩化ビニル板の上に熱硬化樹脂をコートして半硬化状態の時に銅を溶射すると接合力が強い溶射皮膜が得られる

と述べられている。この方法はプラスチック板と金属の接合に対しては有利な方法と考えられるが布はく類と金属の接合に対しては、布はく類と金属フィルムとのラミネート加工と比較すると工程の融通性が大きいラミネート加工のほうが概して有利と考えられる。しかし熱硬化性樹脂よりも耐熱性耐薬品性のすぐれた中間層を設ければ中間層の存在による布はく中の有機繊維に対する保護作用が大きいので新規なものが得られると考えられる。たとえば中間層として有機繊維より少し融点の低い金属(合金)を用いた場合、高融点の金属を溶射した時、融解の潜熱によつて溶射材料の持ち込む熱を吸収して保護作用を示す。このような中間層を用いた溶射の検討中に、実験操作上のミスから中間層のない部分に有機繊維よりも高融点の金属を溶射し、その部分が、中間層が存在する部分よりも剥離強度が大きいことがわかり、このことから従来からの定説が誤りであることを知つた。

本発明者は種々検討した結果、溶射に用いる高温流体との1回当りの接触時間を短くすること、

接触後にできるだけ急冷することにより、主として有機繊維からなる繊維質構造物の上に、該有機繊維の融点よりもはるかに高融点の金属やセラミックス等の無機物を溶射し、糸状、網状、布はく状、膜状あるいは薄板状の複合材料が得られることがわかった。溶射によつて生成する成形物の厚さが不足する場合にはこの操作を反復すればよい。

繊維質構造物に溶射加工するに当つて好ましくは該構造物をシート状に成形した状態で行なう。シート状とは織物、編物、不織布、紙のようなものおよび繊維、糸、網、網の類を事実上平行な状態でひきそろえたものおよびこれらを圧力により平面的に圧縮したものである。(以後このような構造物をシート状物と称することにする)溶射加工を終ったシート状物はそのままあるいは通常に用いられる繊維加工工程を通した後使用されるが、シート状物のひきそろえ状態を解き糸網などを一本づつ使用することができる。また一本の糸、網をローラー等に平行的にらせん状に巻きつけて溶射加工し巻きもどすことも可能である。網の場合

には目の方向に引き伸ばして平面状にして加工することができる。またシート状物に溶射加工したものをスリットしてテープ状とし加撓もしくは製紐して網状とすることもできる。シート状物は溶射加工の前後もしくは同時に通常の繊維質材料に実施できる種々の加工を実施することが可能である。

溶射に用いる高温流体と主として有機繊維からなる繊維質構造物との接触時間は1回当り1秒以下、好ましくは $1/10 \sim 1/10000$ 秒とする。具体的には溶射ガン、繊維質構造物またはその両方を移動させ、その相対速度すなわち繊維質構造物の送り速度と溶射用高温流体中心軸の相対速度を 0.1 m/秒 以上 100 m/秒 以下とする。具体的な装置としては布をゆつくり送りながら、溶射ガンを繊維質構造物とほぼ直交する方向にかなり高速で往復させて溶射する装置、繊維質構造物をエンドレスベルト状につないで現状に高速で走行させながら、溶射ガンをゆつくり移動させて溶射する装置、あるいは逆転可能な巻取装置と巻出装置の

間に繊維質構造物を往復させておきゆつくり移動する溶射ガンを用いて溶射する装置、糸もしくは網をローラーにらせん状に平行に巻きつけたものを高速回転させ、溶射ガンを糸もしくは網とほぼ直交する方向にゆつくり移動させながら溶射する装置、糸もしくは網をネルソンローラーに掛けておきローラーを高速回転させ一台もしくは複数台の溶射ガンを固定状態もしくは移動させながら溶射する装置などが使用できる。

本発明の実施に際しては溶射される繊維質構造物と溶射に用いる高温流体とが離れた後できる限り短時間で急激に冷却する。冷却は溶射された成形物上へ気体または気体に種々の液体、固体を分散させたものを吹きつけて行なうことが好ましい。好ましくは空気または不活性気体を吹きつける。流速は 1 m/秒 以上、好ましくは 10 m/秒 以上音速以下である。冷却はさらに繊維質構造物の裏面からも行なうことが好ましい。裏面からの冷却は回転ローラー、種々の形の板状冷却装置など内部に除熱機構を設けた固体の冷却装置を用いること

が好ましい。これは固体の冷却装置に密着させることによつて、繊維質構造物が溶射および冷却のための流体流によつて波打つて溶射が不均一になることが防止できるためである。

本発明において溶射される繊維質構造物は多孔性であるので、溶射材料が一部繊維質構造物を通過して裏まで出てしまうことがある。溶射される繊維質構造物を裏面から冷却する装置は、溶射材料が付着しない条件に保持する必要がある、そのためには先づある程度に表面を平滑化するとともに、表面温度を 200°C 以下、好ましくは 100°C 以下に保持する。該冷却装置には、溶射される繊維質構造物を密着させるための補助装置を付属させることが好ましく、さらに溶射材料が付着した時にそれをかき取る装置を付属させることが好ましい。

本発明の複合材料の特徴は、主として有機繊維からなる繊維質構造物と金属を主体とする溶射成形物とが多層状に一体化していることであり、両成分間の接合力は有機繊維表面の接合力および両

成分の界面における絡み合い構造によるものと見られる。このような構造は亜鉛、アルミニウム合金を主体とする成形物にかなりの不連続性が存在する条件でも形成可能であり、そのような不連続性の存在によつて非常に可視性にすぐれた耐久性の良い複合材料が形成される。また、亜鉛、アルミニウム合金を主体とする成形物の連続性を変化させることにより水中への溶出性、化学反応性を変更することができ水中生物付着防止効果の持続性を変更することが可能である。

本発明の複合材料を製造する際の亜鉛、アルミニウム合金の溶射加工は、原材料を火焰や放電等によつて生じたプラズマの中で溶融もしくは焼結可能な温度の微粒を形成させた後プラズマ流または高温気流に乗せて前記繊維質構造物に衝突させる。そして該繊維質構造物と溶射に用いる高温流体の中心軸の相対速度が 0.1 m/sec 以上 100 m/sec 以下とし、該繊維質構造物が該高温流体から離れた直後に急冷する。これにより、前記繊維質構造物は熱による劣化が過ぎないうちに溶射に用いる

高温流体中から取出される。繊維質構造物の冷却は高温流体に接触する前の段階に付加することも可能である。この冷却により、繊維質構造物の熱容量が増加し劣化が抑制される。そして、溶射量が希望の値になるまでこの操作をくり返し、亜鉛、アルミニウム合金を繊維質構造物の上に膜状、スポンジ状あるいは鱗片状等に成形する。ここで、プラズマ流または高温気流に乗った合金微粒子は、全体または粒子の表層部あるいはそのバインダー成分が溶融され、音速に近い速度あるいは超音速に加速されて繊維質構造物に衝突する。粒子はそれ自身の運動量によつて繊維表面に圧着されて皮膜状になるとともに、一部は繊維表面に突き刺さつて固着する。また一部は繊維の間隙からシート状物の内部に貫通し、後続の粒子と融着して網状構造を形成する。有機繊維の表面に圧着された粒子は、持っている熱量によつて有機繊維の表面付近を軟化、溶融させるが、これを十分な速度で冷却することによつて、繊維の芯部まで軟化することなく合金溶射皮膜層を成形することが可能であ

ることを見出した。合金粒子は溶射条件を選ぶことによつて、連続的な膜状物、断続した膜状物、膜状物の累層物として成形される。また溶射時に、溶融しない粒子を含有させることにより焼結体様の成形物やスポンジ状の成形物を得ることができる。

溶射は主として有機繊維からなる繊維質構造物に対し片面から行なつても、また両面から行なつてもよい。両面から行なう場合、溶射材料は同一であつても異なつていてもよい。溶射材料は一種類である場合がもつとも簡便でコスト的にも有利であるが、金属の特性は生物種により著しく異なるため、一種類では十分な付着防止機能を得られない場合があり、本発明の合金以外の金属を併用することが好ましい場合がある。二種以上の材料の溶射に対しては並列して溶射してもよくまた順次多層状に溶射してもよく、二種の材料の境界付近で混合物を溶射することにより組成が漸次、一方から他方へ移り変わるように成形することも可能である。

繊維質構造物が糸または網をひきそろえたような形のものである場合には、ひきそろえ方を要えることにより3方向以上から溶射することも可能である。網のようなものでは溶射粒子のまわりこみが十分に行なわれないので、均一な溶射成形物を得るためにはかなり多くの方向から溶射する必要がある。

本発明における溶射方法としては、従来から知られているいずれの方法も適用できるが、火焰またはプラズマジェットの中に粉体状で溶射材料を導入して溶射する方法と火焰またはアーク放電の中に棒状の溶射材料を導入して溶融溶射して溶射する方法が本発明の複合材料の製造に対し好ましい。

本発明の複合材料を製造するに当つては繊維質構造物と溶射ガンの相対速度はいずれの場合でも $0.1 \sim 100 \text{ m/sec}$ に保つ必要がある。 0.1 m/sec 以下の場合には溶射条件をどのように変えても冷却不足になり、有機繊維の劣化は避けることができない。一方 100 m/sec に近い速度では溶射ガンの

移動が難しく、繊維質構造物をのせた冷却ローターを高速で回転させる方法のみが実施可能であるが、相対速度が 100 m/秒 を越すと遠心力のために溶射粒子が固着しにくくなる。繊維質構造物と溶射ガンとの相対速度は $0.5\sim 20\text{ m/秒}$ が好ましい。相対速度 0.5 m/秒 以下の場合には溶射する金属材料および溶射条件の限界が強く、コスト的に不利である。 20 m/秒 以上の場合には装置のスタートアップ時の増速過程で繊維質構造物が走行する長さが著しく長くなり、この部分の溶射成形物の均一性を保つために、極めて複雑な溶射量制御を行なう必要が生じ装置価格が著しく高くなる欠点を生じる。繊維質構造物と溶射ガンとの相対速度はさらに好ましくは $1\sim 5\text{ m/秒}$ である。 1 m/秒 以上になると、多くのタイプの亜鉛、アルミニウム合金で溶射ガンの能力が最高になる条件で溶射可能になり、これ以上相対速度を上げても溶射材料の重量ベースでの生産速度は上らなくなる。 5 m/秒 までは溶射ガンの移動が可能であり、これ以下の速度では、非常に多くのタイプの

溶射加工装置が使用可能となり、生産が極めて容易となる。とくに布用、紙類への溶射の場合供給の切え時を除いて無停止で加工が可能であるため、非常に低いコストとなる。

本発明の複合材料に用いられる、亜鉛、アルミニウム合金は、水中構造物に付着する水中生物に対して有毒であるが、魚類に対する毒性が極めて小さく、環境害性が少ない利点を有する。亜鉛 $50\sim 99$ 重量%、アルミニウム $50\sim 1$ 重量%の合金は亜鉛と比較して溶出速度が小さく、応力腐食割れの発生も少ない利点がある。またアルミニウム 50 重量%以上の合金にくらべて毒性が強く水中生物付着防止効果が大い。本発明の複合材料に用いられる亜鉛、アルミニウム合金には鋼鉄、錫、マンガン、モリブデン、カドミウム、鉛、アンチモン、ニッケルのような第3成分を含有することができる。このような成分の混合により水中生物の付着防止効果が改良されるが、有用な水産資源に対する毒性の増大という欠点もある。金属の水中生物に対する付着防止効果は溶出量の多

い条件あるいは溶出速度を抑制した条件を使用することにより、ある程度変更することが可能である。

溶出量の多い条件とは、圧延した箔や細線よりもずつと比表面積の大きい状態、たとえば溶射成形品のように瓦を積み上げたような構造に成形するとか、あるいはイオン化傾向の小さい金属と接触するような形で配置し、電池を形成して溶出を促進するとかあるいは合金組成を変えて溶出速度を大きくするといったものなどである。

溶出速度を抑制した条件とは、表面を合成樹脂、ガラス、セラミックス等によつて被覆したり、イオン化傾向の大きい金属と接触させて、イオン化傾向の大きい金属を電池を形成させた状態で優先的に溶出させて目的とする金属の溶出を抑制するあるいは合金組成を変えて溶出速度を小さくするといったものなどである。表面被覆による溶出速度の抑制には波浪による劣化の少ない合成樹脂、タール、ビッチ、あるいはこれらの混合物の効果がすぐれている。合成樹脂としてはポリウレタン、

ポリアクリルアミド、シリコン、エポキシ、ポリビニルアルコール、アクリル酸、アクリル酸エステル、マレイン酸系の樹脂が使い易い。これらは共重合物として使用することが好ましく、また濃い色に着色して使用することが好ましい。これらの樹脂による被覆は金属の溶出を抑制するだけでなく、波浪によつて金属の溶射成形物膜が損傷、剝離し脱落するのを防止する効果がある。

亜鉛、アルミニウム合金溶射成形物の海水中における応力腐食割れは、亜鉛 $80\sim 93$ 重量%、アルミニウム $20\sim 7$ 重量%の範囲が特に少ないようで、この範囲の組成が特に好ましいと思われる。

次に本発明を実施例により説明する。

実施例1

ビロン紡績糸のロープ(直径 32 mm 、重さ 760 g/m 、3本折り捻りロープ)を直径 50 cm 長さ 6 m の鉄製ローター(表面を鏡面仕上げしたもの)の上になんぞに巻きつけ、実質的に隣接する巻きロープを密着させた状態で両端をしばり

固定した。このローラーを表面速度 $140 \text{ m}/\text{分}$ で回転させ酸素アセチレン炎式の溶射ガンを用いて亜鉛95重量部、アルミニウム5部の合金を溶射した。酸素流量 $1.3 \text{ Nm}^3/\text{時}$ アセチレン流量 $1.2 \text{ Nm}^3/\text{時}$ 、圧縮空気流量 $1.6 \text{ Nm}^3/\text{時}$ 、鋼線の供給量 $10.5 \text{ kg}/\text{時}$ 、溶射ガンの走行速度 $0.8 \text{ m}/\text{分}$ であった。冷却風は溶射炎の中心から 10 cm 離れた所へ流速 $8 \text{ m}/\text{sec}$ で吹きつけ溶射直後のロープを冷却した溶射ガンとロープの最短距離は約 100 mm であった。

溶射ガンをロープの軸と平行に一往復させて溶射を行つた後ロープを巻き直してさらに溶射を行ない、これをくり返して相互に 90° ずつ異なる方向から4回溶射加工を行ない、ロープ 1 m 当り 25 g の溶射成形物膜を形成させた。

溶射成形物膜とロープとの密着性は良好で、粘着テープを貼りつけてはがすことをくり返してもほとんど剥離して来ない。またナイフで切り開いて溶射成形物膜を引き離そうとしても繊維が切れて膜の方に残留する。

に良好であつた。また溶射後のロープを海中に投入し生物付着を調べたところ生物付着量は極めて少なかった。

実施例3

実施例1と同じビニロンロープを実施例1と同様の金属ローラーに巻きつけて米国 Mateco 社製プラズマ溶射システム7M装置を用いて粉末状の亜鉛75部、粉末状のアルミニウム25部の混合物の溶射を行なつた。

溶射条件は電圧 50 ボルト 電流 160 アンペア 、アルゴン流量 $2.0 \text{ Nm}^3/\text{時}$ 、ローラ表面速度 $132 \text{ m}/\text{分}$ (溶射プラズマ炎に対する1回の接触時間 0.014 秒) 溶射ガンの移動速度 $3 \text{ m}/\text{秒}$ 、溶射ガン先端とロープの最小距離 120 mm 、溶射ガンはローラー軸に平行方向に8往復させた。

溶射はローラー上にロープを巻き直して 90° ずつ異なる方向から4回加工した後ロープ 1 m 当り 28 g の溶射成形物膜を形成させた。

溶射成形物とロープの密着性は実施例1と同様に良好であつた。また溶射後のロープを海中に投

入後、生物付着を調べたところ生物付着量は極めて少なかった。

実施例2

実施例1と同じビニロンロープを実施例1と同様の金属ローラーに巻きつけて溶射加工を行なつた。溶射ガンは供給する金属線を消耗電極とする直流アーク放電を用いたものである。金属としてはアルミニウム11部亜鉛89部の合金線を用い、アーク電流 100 アンペア アーク電圧 28 ボルト 、金属線の供給速度 $14 \text{ kg}/\text{時}$ とした。

ロープと溶射ガンとの最短距離 100 mm 、ローラー表面速度 $140 \text{ m}/\text{分}$ ガン走行速度 $0.8 \text{ m}/\text{分}$ で一往復させて溶射し、さらにロープを巻き直して相互に 90° 異なる4方向から溶射し $42 \text{ g}/\text{m}$ の溶射成形物を得た。

溶射成形物とロープの密着性は実施例1と同様

入し、生物付着を調べたところ生物付着量は極めて少なかった。

実施例4

実施例1のビニロンロープのかわりに、表層部の繊維を変更したロープを作り、同様の条件で鋼を溶射した。表層部に用いる紡績糸として木綿、羊毛、レーヨン、ポリエステル、ナイロン、アクリルのそれぞれ100部のものを用いロープの太さがほぼ同じものを作つた。

溶射加工性はビニロンと大差なく、加工時の劣化も、若干の強度低下を生じたポリエステルナイロンを除き認められなかった。

溶射加工したロープの海中での生物付着は少なく、実施例1の場合と大差ない値であつた。

実施例5

実施例2のビニロンロープのかわりに表層部の繊維を変更したロープを作り、同様の条件でアルミニウム15部亜鉛85部の合金の溶射を行なつた。表層部のビニロン紡績糸のかわりにレーヨン、ポリエステル、ナイロン、ビニロン、ポリプロピ

レンのマルチフィラメントおよびポリプロピレン、ポリエチレンのスプリット糸を用いそれぞれロープの太さがほぼ同じものを作った。

溶射加工時の付着効率はビニロン紡績糸に対し10～20%低かったが、加工時の劣化はほとんどなく、寸法変化にもわずかであつた。

溶射加工したロープの海中での生物付着は少なく実施例2の場合と大差ない値であつた。

実施例6

ビニロン漁網に対し種々の組成の亜鉛・アルミニウム合金を溶射した。溶射条件は実施例1とほぼ同様とし、装置2回の溶射で、網を構成する綱の1m当り30%付着するよう回数を決めて加工した。この漁網を海中水(瀬戸内海、4月に投入し1年間観察した)に投入し水中生物の付着状態を見た。この結果を次表に示す。なお海水生物付着率とは、網の縦横形態が肉眼で観察できない部分の面積率である。

	合金組成	海水生物付着率			
		2ヶ月	4ヶ月	6ヶ月	12ヶ月
本発明	Zn98.8 Al1.2	0	0	0	30
"	Zn90 Al10	0	0	0	2
"	Zn80 Al20	0	1	1	2
"	Zn50 Al50	3	5	7	10
比較例	Zn40 Al60	15	20	30	70
"	Zn100	0	0	0	90
"	加工なし	85	100	100	100

特許出願人 株式会社 クラレ

代理人 弁護士 本多 盛